

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263952  
(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int. Cl.

C08L 27/18  
C08F 8/32  
C08F214/26  
C08K 5/17  
C08L 29/04  
//(C08F214/26  
C08F216:14 )

(21)Application number : 05-345409  
(22)Date of filing : 21.12.1993

(71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD  
(72)Inventor : SAITO SATOSHI  
TATSU HARUMI  
MURATA HIROAKI

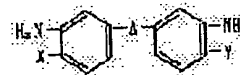
(30)Priority  
Priority number : 05 21963 Priority date : 14.01.1993 Priority country : JP

(54) FLUOROELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in safety and processability, etc., by incorporating a three-component copolymer derived from tetrafluoroethylene, etc., with a specific bisaminophenyl compound as curing agent.

CONSTITUTION: This fluoroelastomer composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a three-component copolymer derived from (1) 30-75mol% of tetrafluoroethylene, (2) 70-30mol% of a perfluoro(lower alkyl-vinylether) and (3) 1-2wt.% of a perfluoro( $\omega$ -cyanoalkyl vinyl ether) or the formula  $\text{CF}_2=\text{CFO}-(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  ( $n$  is 2-12) with (B) 1-2 pts.wt. of a bisaminophenyl compound of the formula (A is 1-6C alkylidene, 1-10C perfluoroalkylidene,  $\text{SO}_2$ , O, etc.; X and Y are each OH or amino group) as curing agent. The copolymerization for preparing the component A is pref. emulsion polymerization in an aqueous medium using a free radical generator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

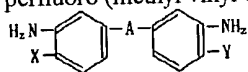
[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a \*\* fluorine elastomer constituent. Furthermore, it is related with the cross-linking constituent of the \*\* fluorine elastomer which has a cyano group as a cross-linking machine in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is a general formula to the 3 yuan copolymer of the cyano (perfluoro vinyl ether) expressed with a tetrafluoroethylene, perfluoro (methyl vinyl ether) and general formula  $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{O}(\text{CF}_2)_m\text{CN}$ ; n:1-2, and m:1-4

to JP,59-109546,A.



The \*\* fluorine elastomer constituent which blended the screw amino phenyl compound expressed with (A is a carbon-carbon to carbon bond which makes the alkylidene machine of carbon numbers 1-6, the perfluoro alkylidene machine of carbon numbers 1-10, two SOs, O sets, CO machine, or the two benzene rings couple directly here, and X and Y are a hydroxyl group or an amino group) as a curing agent is indicated.

[0003] However, it cannot be said at all that the cyano (perfluoro vinyl ether) by which copolymerization is carried out as a bridge formation site monomer of the above-mentioned 3 yuan copolymer is compounded through many processes, therefore is an advantageous raw material industrially as indicated by the U.S. Pat. No. 4,138,426 specification. Moreover, the compression set at the time of an elevated temperature is not satisfied, either.

[0004] On the other hand, in a U.S. Pat. No. 3,546,186 specification, it is a general formula to a tetrafluoroethylene and perfluoro (methyl vinyl ether). The 3 yuan copolymer to which copolymerization of the perfluoro (omega-cyano alkyl vinyl ether) expressed with  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  (n:2-12) was carried out as a bridge formation site monomer is indicated, and it is also indicated that bridge formation of that carries out using a tetraphenyltin.

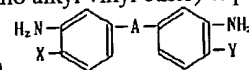
[0005] This above-mentioned perfluoro used as a comonomer component of a copolymer (omega-cyano alkyl vinyl ether), [ of 3 yuan ] Since it is easily compoundable with good selectivity from a corresponding carboxylate, although it is the compound which can be used industrially, since acquired bridge formation of a 3 yuan copolymer is performed by cyclization 3 quantification of the cyano group by the tetraphenyltin, a problem is seen by industrial use in respect of bridge formation, such as it not only needing the prolonged press cure of 18 hours at 160 degrees C, but using a strong toxic tetraphenyltin for a cross linking agent, and using an expensive silver oxide for an accelerator. Furthermore, it is not satisfied in respect of the compression set at the time of an elevated temperature.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is the copolymer to which copolymerization of the bridge formation site monomer easily compoundable with good selectivity was carried out, generally is marketed and is to offer the \*\* fluorine elastomer constituent which gives the vulcanizate of the rubber which has good processability and good physical properties using the cross linking agent which is satisfactory also in respect of safety.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is a tetrafluoroethylene, perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether), and a general formula. To the 3 yuan copolymer of the perfluoro (omega-cyano alkyl vinyl ether) expressed with



$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  (it is here and n is the integer of 2-12), it is a general formula.

It is attained by the \*\* fluorine elastomer constituent which blended the screw amino phenyl compound expressed with (A is a carbon-carbon to carbon bond which makes the alkylidene machine of carbon numbers 1-6, the perfluoro alkylidene machine of carbon numbers 1-10, two SOs, O sets, CO machine, or the two benzene rings couple directly here, and X and Y are a hydroxyl group or an amino group) as a curing agent.

[0008] as the 3 yuan copolymer of a tetrafluoroethylene, perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether), and perfluoro (omega-cyano alkyl vinyl ether) -- a tetrafluoroethylene and perfluoro (low-grade alkyl vinyl ether) -- respectively -- about 30-75-mol % and about 70-30-mol % -- about 0.5-5-mol % and the thing which made about 1-2-mol % of perfluoro (omega-cyano alkyl vinyl ether) copolymerize as a bridge formation site monomer preferably are used for what carried out copolymerization Into this 3

yuan copolymer, copolymerization of various vinyl compounds, a fluoridation olefin, etc. of a grade which do not check a copolymerization reaction and do not spoil vulcanizate nature can be carried out.

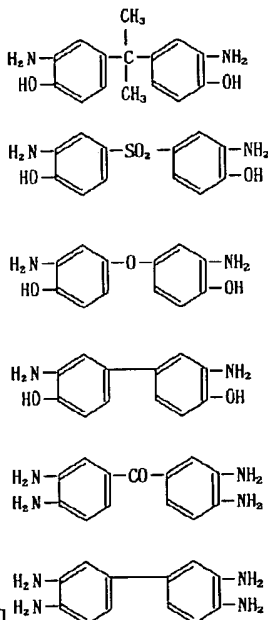
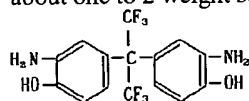
[0009] Although a copolymerization reaction is performed by the emulsion polymerization in the inside of an aqueous medium, a suspension polymerization, or the solution polymerization in the inside of a perfluoro compound solvent using a free radical generating agent, in order to obtain the 3 yuan copolymer of the amount of macromolecules more, being based on an emulsion-polymerization method is desirable.

[0010] In the emulsion polymerization in the inside of an aqueous medium, free radical generating agents, such as an ammonium persulfate and potassium persulfate, are used, and these free radical generating agents are used also as a redox system combining the reducing agent which consists of ammonium salts, such as a sulfurous acid and a thiosulfuric acid, sodium salt, potassium salt, etc. Generally as an emulsifier, the ammonium salt of the perfluoro-ized carboxylic acid is used, and especially perfluoro octanoic-acid ammonium is used, and is used. Furthermore, generally pH regulator of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  grade is also used.

[0011] Although a copolymerization reaction can be performed by any method of the homogeneity part \*\*\*\*\* method for \*\*\*\*(ing) each monomer to a reactor at a fixed rate to the bottom of the package brewing polymerization method which taught each monomer of the specified quantity at once to the reactor and which carries out a postpolymerization reaction, or a constant pressure For obtaining the copolymer which has good physical properties, the latter polymerization-reaction method is desirable, in that case, a homogeneity part \*\*\*\*\* pressure is kept at abbreviation 2-50kg/cm<sup>2</sup>G, and polymerization temperature is kept at about 40-80 degrees C.

[0012] After a polymerization-reaction end can salt out the obtained aqueous latex by the solution of water-soluble electrolyte matter, such as a sodium chloride and a magnesium chloride, and can obtain the copolymer of 3 yuan by filtrating and drying. Instead of salting out, you may make freeze and filtrate and dry an aqueous latex.

[0013] the compounds following, for example as a screw amino phenyl cross linking agent expressed with the aforementioned general formula blended with a copolymer -- per 3 yuan copolymer 100 weight section -- the about 0.5 to 5 weight section -- the about one to 2 weight section comes out comparatively preferably, and it is used [ of 3 yuan ]



[The after-mentioned screw AF (aminophenol)]

[0014] Into the \*\* fluorine elastomer constituent which uses each above component as an indispensable component, carrier acid, such as inorganic fillers, such as carbon black and a silica, an oxide of divalent metal, a hydroxide, a stearate, and a litharge, and other required compounding agents are blended suitably. Manufacture of a constituent is performed by kneading using an open roll etc., and bridge formation of that is performed by heating for about 10 - 60 minutes at about 160-250 degrees C. When performing secondary vulcanization, it is desirable to be carried out in the inert atmospheres in nitrogen gas atmosphere etc.

[0015]

[Effect of the Invention] It is the copolymer to which copolymerization of the bridge formation site monomer easily compoundable with good selectivity was carried out by this invention, and generally it is marketed and the \*\* fluorine elastomer constituent which gives the vulcanizate of the rubber which has good processability and good physical properties is offered using the cross linking agent which is satisfactory also in respect of safety.

[0016]

[Example] Next, this invention is explained about an example.

[0017] After teaching 200ml [ of distilled water ], and perfluoro octanoic-acid ammonium 2.5g, and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 4.4g in the autoclave made from stainless steel with example of reference 1 capacity of 500ml, nitrogen gas substitution was carried out and, subsequently the interior was decompressed. About this autoclave, it is [ about ]. -After cooling to 50 degrees C Perfluoro (5-cyano pentyl vinyl ether) [FCVE] 6.4g Perfluoro (methyl vinyl ether) [FMVE] 72g Tetrafluoroethylene [TFE] It is as 25ml solution, respectively in 0.75g of sodium sulfites after teaching 32g one by one and carrying out a temperature up to 50 degrees C, and 3.75g of ammonium persulfates. Preparation and polymerization reaction were made to start. After continuing polymerization reaction for 20 hours, the unconverted gas was purged, the aqueous latex formed there was taken out and dried [ salted out and ], and 18.0g of white rubber-like 3 yuan copolymers A was obtained.

[0018] Copolymer A had TFE 69.5 mol %, FMVE 30.3 mol %, and FCVE (characteristic absorption 2268cm<sup>-1</sup> of nitrile group) 0.2 mol% of copolymerization composition of this 3 yuan from the result of infrared-absorption analysis.

[0019] In the example 1 of example of reference 2 reference, the amount of FMVE(s) was changed into 83g, the amount of TFE(s) was changed into 28g for the amount of FCVE(s), respectively, and the sodium-sulfite solution and ammonium-persulfate solution of the amount of said were again added to 8.2g at the time of 8 hours after a polymerization start. The 3 yuan copolymer B of the shape of acquired white rubber was 36.4g, and the copolymerization composition was TFE 61.8 mol %, FMVE 37.7 mol %, and FCVE 0.5 mol %.

[0020] In the example 2 of example of reference 3 reference, polymerization temperature was changed into 65 degrees C, and 41.5g of copolymers C of white rubber-like 3 yuan was obtained. The copolymerization composition was TFE 58.6 mol %, FMVE 40.7 mol %, and FCVE 0.7 mol %.

[0021] In the example 2 of example of reference 4 reference, the amount of FCVE(s) was changed into 12.1g, polymerization temperature was changed into 65 degrees C, and 31.2g of copolymers D of white rubber-like 3 yuan was obtained. The copolymerization composition was TFE 62.1 mol %, FMVE 36.8 mol %, and FCVE 1.1 mol %.

[0022] In the example 2 of example of reference 5 reference, the amount of FCVE(s) was changed into 16.4g, polymerization temperature was changed into 65 degrees C, and 22.4g of copolymers E of white rubber-like 3 yuan was obtained. The copolymerization composition was TFE 67.7 mol %, FMVE 30.8 mol %, and FCVE 1.5 mol %.

[0023] After teaching distilled water 1.57L and perfluoro octanoic-acid ammonium 27.3g and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 23.7g in the autoclave made from stainless steel of example of reference 6 capacity 3L, nitrogen gas substitution was carried out and, subsequently the interior was decompressed. About this autoclave, it is [ about ]. -After cooling to 50 degrees C Tetrafluoroethylene [TFE] 30g Perfluoro (methyl vinyl ether) [FMVE] 50g Perfluoro (5-cyano pentyl vinyl ether) [FCVE] It is as 50ml solution, respectively in 1.66g of sodium sulfites after teaching 4.6g one by one and carrying out a temperature up to 60 degrees C, and 9.08g of ammonium persulfates. Preparation and polymerization reaction were made to start.

[0024] For the inside of polymerization reaction, and TFE, 27 g/hr and FMVE were \*(ed) by 43 g/hr, FCVE was each part \*(ed) by the flow rate of 4.0 g/hr, and the pressure in an autoclave was kept at 9 kg/cm<sup>2</sup>G. 10 hours after [ a polymerization start ] part \*\* was stopped, and the state as it is for further 1 hour was maintained. The aqueous latex was taken out, after cooling the autoclave and purging \*\* gas.

[0025] After freezing the taken-out aqueous latex (28 % of the weight of solid-content concentration) and carrying out ordinary-pressure dryness at washing and 70 degrees C by ethanol 10% for 12 hours, reduced pressure drying was carried out at 120 more degrees C for 8 hours, and 700g of copolymers F of white rubber-like 3 yuan was obtained. The copolymerization composition was TFE 55.9 mol %, FMVE 42.7 mol %, and FCVE 1.4 mol %. Moreover, measurement [ was [ ml / 1.04 / g ] at 35 degrees C about the 1-% of the weight solution of reduced viscosity  $\eta_{sp}/c$  [perfluoro (2-butyl tetrahydrofuran) of that.

[0026] Example 1 3 yuan copolymer A The 100 weight sections Screw AF (aminophenol) 2 \*\* dicyclohexyl-18-crown -6 0.5 \*\* MT carbon black 10 \*\* litharge 2 \*\* above-mentioned each combination component. When it kneaded on 2 roll rubber mill, press cure for 15 minutes was performed at 180 degrees C and vulcanization torque value was measured with the curelast meter V (product made from a cage en tech), it was checked that elevation of 0.5 kg-cm was seen and has vulcanized.

[0027] In two to example 4 example 1, the 3 yuan copolymers C, D, or E of the amount of said of 3 yuan were used instead of Copolymer A, and 180 degrees C, primary (press) vulcanization of 1 hour and 250 degrees C, and secondary (oven) vulcanization of 24 hours were performed. The physical-properties value of the obtained vulcanizate is shown in the next table 1 with torque elevation width of face.

Table [ ] 1 . Example 2 Example 3 Example 4 3 yuan copolymer C D E Torque elevation width of face (kg-cm) 3.1 3.9 4.8 It is intensity (kgf/cm<sup>2</sup>) at the time of fracture. 175 182 180 It is extended at the time of fracture (%). 220 173 160. [0028] Examples 5-6 3 yuan copolymer F The 100 weight sections Screw AF (aminophenol) 1 \*\* (example 5) 2 \*\* (example 6) MT carbon black 20 \*\* above-mentioned each combination component. It kneaded on 2 roll rubber mill, and 180 degrees C, the primary (press) vulcanization for 30 minutes and 210 degrees C, -288 degrees C, and 2 stage secondary (oven) vulcanization of 18 hours were performed for 18 hours. The ordinary state physical properties and compression set (ASTM method B, P24 O-ring; 275 degree C, 70 hours) of vulcanizate which were obtained are shown in the next table 2 with torque elevation width of face.

Table [ ] 2 . Example 5 Example 6 torque elevation width of face (kg-cm) 9.3 11.9 A degree of hardness (JIS A) 76 78 100% modulus (kgf/cm<sup>2</sup>) 92 132 It is intensity at the time of fracture. (kgf/cm<sup>2</sup>) 192 194 It is extended at the time of fracture. (%) 180 130 Compression set (%) 22 13. [0029] Example of comparison Combination (weight section) Combination prescription I The 3 yuan copolymer B 100 100 A tetraphenyltin 6 MT carbon black 10 10 Silver oxide Although 4.8 above-mentioned each combination component was kneaded on 2 roll rubber mill and vulcanization was performed at 180 degrees C for 2 hours Elevation of the vulcanization torque value in a curelast meter V was not accepted at all.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263952

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 27/18	KJK	9166-4J		
C08F 8/32	MHP	7306-4J		
214/26	MKQ	9166-4J		
C08K 5/17	KAY	7242-4J		
C08L 29/04	LGZ	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-345409

(22)出願日 平成5年(1993)12月21日

(31)優先権主張番号 特願平5-21963

(32)優先日 平5(1993)1月14日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 斉藤 智

茨城県北茨城市中郷町日楳2028-39

(72)発明者 逢 春美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(72)発明者 村多 弘明

茨城県北茨城市磯原町豊田30

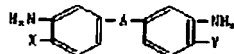
(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供する。

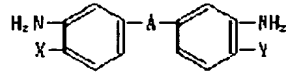
【構成】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)およびパーフルオロ(ω-シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(X, Y: 水酸基またはアミノ基)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式  $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  (ここで、 $n$ は2~12の整数である)で表わされるパーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~100のパーフルオロアルキリデン基、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{O}$ 基、 $\text{CN}$ 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、シアノ基を架橋性基として有する含フッ素エラストマーの架橋性組成物に関する。

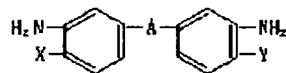
## 【0002】

【従来の技術】 特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



$n: 1 \sim 2, m: 1 \sim 4$

で表わされるシアノ(パーフルオロビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~100のパーフルオロアルキリデン基、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{O}$ 基、 $\text{CN}$ 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。

【0003】 しかしながら、上記3元共重合体の架橋サイト単量体として共重合されるシアノ(パーフルオロビニルエーテル)は、米国特許第4,138,426号明細書に記載される如く、多くの工程を経て合成されており、従って工業的に有利な原料であるとは到底いえない。また、高温時の圧縮永久歪も満足されるものではない。

【0004】 一方、米国特許第3,546,186号明細書には、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニルエーテル)に、一般式  $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  ( $n: 2 \sim 12$ )で表わされるパーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合させた3元共重合体が記載されており、その架橋がテトラフ

ェニル錫を用いて行うことも記載されている。

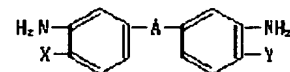
【0005】 この3元共重合体の共単量体成分として用いられている上記パーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)は、対応するカルボン酸エステルから良好な選択率で容易に合成することができるので、工業的に利用し得る化合物ではあるものの、得られた3元共重合体の架橋がテトラフェニル錫によるシアノ基の環化3量化によって行われているため、例えば160℃で18時間という長時間のプレス加硫を必要としているばかりではなく、毒性の強いテトラフェニル錫を架橋剤に用い、また高価な酸化銀を促進剤に用いるなど、架橋の点で工業的に問題がみられる。更に、高温時の圧縮永久歪の点でも満足されるものではない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)および一般式  $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$  (ここで、 $n$ は2~12の整数である)で表わされるパーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体に、一般式



(ここで、Aは炭素数1~6のアルキリデン基、炭素数1~100のパーフルオロアルキリデン基、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{O}$ 基、 $\text{CN}$ 基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビスアミノフェニル化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物によって達成される。

【0008】 テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)およびパーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)の3元共重合体としては、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)をそれぞれ約30~75モル%および約70~30モル%共重合させたものに、約0.5~5モル%好ましくは約1~2モル%のパーフルオロ( $\omega$ -シアノアルキルビニルエーテル)を架橋サイト単量体として共重合せしめたものが用いられる。この3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損なわない程度の各種ビニル化合物やフッ素化オレフィンなどを共重合させることもできる。

【0009】 共重合反応は、遊離基発生剤を用いて、水性媒体中での乳化重合、けん濁重合またはパーフルオロ



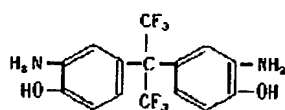
化合物溶媒中での溶液重合によって行われるが、より高分子量の3元共重合体を得るには、乳化重合法によることが好ましい。

【0010】水性媒体中での乳化重合では、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の遊離基発生剤が用いられ、これらの遊離基発生剤は、亜硫酸、チオ硫酸等のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等からなる還元剤と組み合わせて、レドックス系としても用いられる。乳化剤としては、パーフルオロ化されたカルボン酸のアンモニウム塩が一般に用いられ、特にパーフルオ

【0011】共重合反応は、所定量の各単量体を一度に反応器に仕込んだ後重合反応させる一括仕込重合法あるいは一定圧力下に各単量体を一定の割合で反応器に分添する均一分添重合法のいずれの方法によっても行い得るが、良好な物性を有する共重合体を得るには後者の重合反応方法が好ましく、その場合均一分添重合圧力は約2~50kq/cm<sup>2</sup>Gに、また重合温度は約40~80℃に保たれ

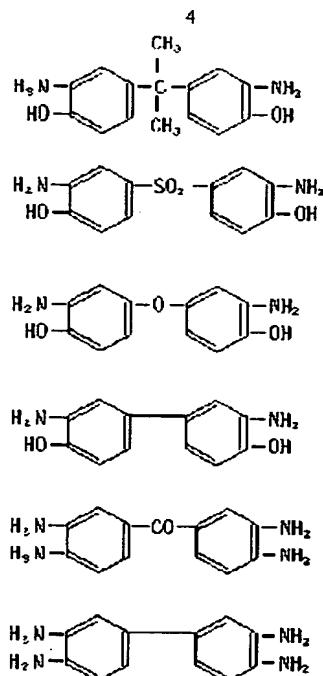
【0012】重合反応終了後は、得られた水性ラテックスを塩化ナトリウム、塩化マグネシウム等の水溶性電解質物質の水溶液により塩析し、口過、乾燥することにより、3元共重合体を得ることができる。塩析する代わりに、水性ラテックスを凍結させ、口過、乾燥させてもよい。

【0013】3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビスアミノフェニル架橋剤としては、例えば次のような化合物が、3元共重合体100重量部当り約0.5~5重量部、好ましくは約1~2重量部の割合で用いられる。



[後記ビス(アミノフェノール)AF]

\*



10

20

【0014】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサージ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、オープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、約160~250℃で約10~60分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中で行われることが好ましい。

【0015】

【発明の効果】本発明により、良好な選択率で容易に合成することのできる架橋サイト単量体を共重合させた共重合体であって、一般的に市販され、安全性の点でも問題のない架橋剤を用い、良好な加工性および物性を有するゴムの加硫物を与える含フッ素エラストマー組成物が提供される。

【0016】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】参考例1

40 容量500mlのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水200ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.5gおよびNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O 4.4gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを、約-50℃迄冷却した後、

パーフルオロ(5-シアノペンチルビニルエーテル) [FCVE]	6.4g
パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE]	72g
テトラフルオロエチレン [TFE]	32g

を順次仕込み、50℃に昇温させた後、亜硫酸ナトリウム0.75gおよび過硫酸アンモニウム3.75gをそれぞれ25mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。20時間重

合反応を継続した後、未反応ガスをバージし、そこに形成された水性ラテックスを取り出し、塩析、乾燥させて、白色ゴム状の3元共重合体Aを18.0g得た。

50

【0018】この3元共重合体Aは、赤外線吸収分析の結果から、TFE 69.5モル%、FME 30.3モル%およびFCVE (ニトリル基の特性吸収 $2268\text{cm}^{-1}$ ) 0.2モル%の共重合組成を有していた。

#### 【0019】参考例2

参考例1において、FCVE量を8.2qに、FME量を83qに、TFE量を28qにそれぞれ変更し、重合開始後8時間の時点で、再び同量の亜硫酸ナトリウム水溶液および過硫酸アンモニウム水溶液を加えた。得られた白色ゴム状の3元共重合体Bは36.4qで、その共重合組成は、TFE 61.8モル%、FME 37.7モル%およびFCVE 0.5モル%であった。

#### 【0020】参考例3

参考例2において、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Cを41.5q得た。その共重合組成は、TFE 58.6モル%、FME 40.7モル%およびFCVE 0.7モル%であった。

テトラフルオロエチレン [TFE]

パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FME]

パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル) [FCVE]

30q

50q

4.6q

を順次仕込み、60°Cに昇温させた後、亜硫酸ナトリウム 1.66qおよび過硫酸アンモニウム9.08qをそれぞれ50mlの水溶液として仕込み、重合反応を開始させた。

【0024】重合反応中、TFEを27q/hr、FMEを43q/hr、FCVEを4.0q/hrの流量でそれぞれ分添し、オートクレーブ内の圧力を9kq/cm<sup>2</sup>に保った。重合開始から10時間後分添を停止し、更に1時間そのままの状態を保った。オートクレーブを冷却し、残ガスをバージした後、水性ラテックスを取り出した。

3元共重合体A

ビス(アミノフェノール)AF

ジシクロヘキシル-18-クラウン-6

MTカーボンブラック

リサーチ

100重量部

2 "

0.5 "

10 "

2 "

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180°Cで15分間のプレス加硫を行い、キュラストメーターV (オリエンテック製)で加硫トルク値を測定すると、0.5kq/cmの上昇がみられ、加硫していることが確認された。

#### 【0027】実施例2～4

★

表1

	実施例2	実施例3	実施例4
3元共重合体	C	D	E
トルク上昇幅(kq/cm)	3.1	3.9	4.8
破断時強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	175	182	180
破断時伸び(%)	220	173	160

#### 【0028】実施例5～6

3元共重合体F

ビス(アミノフェノール)AF

MTカーボンブラック

100重量部

1 " (実施例5)

2 " (実施例6)

20 "

#### \*【0021】参考例4

参考例2において、FCVE量を12.1qに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Dを31.2q得た。その共重合組成は、TFE 62.1モル%、FME 36.8モル%およびFCVE 1.1モル%であった。

#### 【0022】参考例5

参考例2において、FCVE量を16.4qに、重合温度を65°Cに変更し、白色のゴム状3元共重合体Eを22.4q得た。その共重合組成は、TFE 67.7モル%、FME 30.8モル%およびFCVE 1.5モル%であった。

#### 【0023】参考例6

容量3Lのステンレス鋼製オートクレーブ内に、蒸留水1.57L、パーフルオロオクタン酸アンモニウム27.3qおよびNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O 23.7qを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換し、次いで減圧した。このオートクレーブを、約-50°C迄冷却した後、

【0025】取り出された水性ラテックス(固形分濃度28重量%)を凍結し、10%エタノールで洗浄、70°Cで12時間常圧乾燥した後、更に120°Cで8時間減圧乾燥し、白色のゴム状3元共重合体Fを700q得た。その共重合組成は、TFE 55.9モル%、FME 42.7モル%、FCVE 1.4モル%であった。また、その還元粘度 $\eta_{sp}/c$ [パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の1重量%溶液について、35°Cで測定]は、1.04ml/qであった。

#### 【0026】実施例1

★実施例1において、3元共重合体Aの代わりに、同量の3元共重合体C、DまたはEが用いられ、180°C、1時間の一次(プレス)加硫および250°C、24時間の二次(オープン)加硫が行われた。得られた加硫物の物性値は、トルク上昇幅と共に、次の表1に示される。

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃、30分間の一次(プレス)加硫および210℃、18時間-288℃、18時間の2段階二次(オープン)加硫を行った。得

\* られた加硫物の常態物性および圧縮永久歪(ASTM method B. P24 Oリング; 275℃、70時間)は、トルク上昇幅と共に、次の表2に示される。

表2

	実施例5	実施例6
トルク上昇幅 (kg・cm)	9.3	11.9
硬度 (JIS A)	76	78
100%モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	92	132
破断時強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	192	194
破断時伸び (%)	180	130
圧縮永久歪 (%)	22	13

## 【0029】比較例

配合(重量部)	配合処方I	配合処方II
3元共重合体B	100	100
テトラフェニル錫	6	
MTカーボンブラック	10	10
酸化銀		4.8

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃で2時間加硫を行ったが、キュラストメーターVでの加

\* 硫トルク値の上昇は全く認められなかった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年2月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】 取り出された水性ラテックス(固形分濃度28重量%)を凍結し、10%エタノールで洗浄、70℃で12時間常圧乾燥した後、更に120℃で8時間減圧乾燥し、白色のゴム状3元共重合体Fを700g得た。その共重合組成は、TFE55.9モル%、FMV★

## 比較例1

配合(重量部)	配合処方I	配合処方II
3元共重合体B	100	100
テトラフェニル錫	6	
MTカーボンブラック	10	10
酸化銀		4.8

上記各配合成分を2本ロールゴムミル上で混練し、180℃で2時間加硫を行ったが、キュラストメーターVでの加硫トルク値の上昇は全く認められなかった。

## 比較例2

TFE57.3モル%、FMVE 39.6モル%およびCF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN 3.1モル%の共重合組成を有する白色ゴム状の3元共重合体G(還元粘度η<sub>sp</sub>/c=0.44dl/

★E 42.7モル%、FCVE 1.4モル%であった。また、その還元粘度η<sub>sp</sub>/c(パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)の1重量%溶液について、35℃で測定)は、1.04dl/gであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

g)100重量部に、MTカーボンブラック15重量部およびビス(アミノフェノール)AF1重量部を加え、ロールミルで混練した。混練物について、180℃、30分間の一次(プレス)加硫および250℃、24時間の二次(オープン)加硫を行い、加硫物について常態物性および圧縮永久歪の測定を行った。

【常態物性】100%モジュラス 34kg/cm<sup>2</sup>引張強さ 114kg/cm<sup>2</sup>伸び 230%【圧縮永久歪】275℃、70時間 60%

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

// (C 0 8 F 214/26

216:14)